

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-200621

(43)Date of publication of application : 18.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/36  
C01B 25/45

(21)Application number : 10-376994 (71)Applicant : CENTRAL RES INST OF  
ELECTRIC POWER IND  
AGENCY OF IND SCIENCE  
& TECHNOL

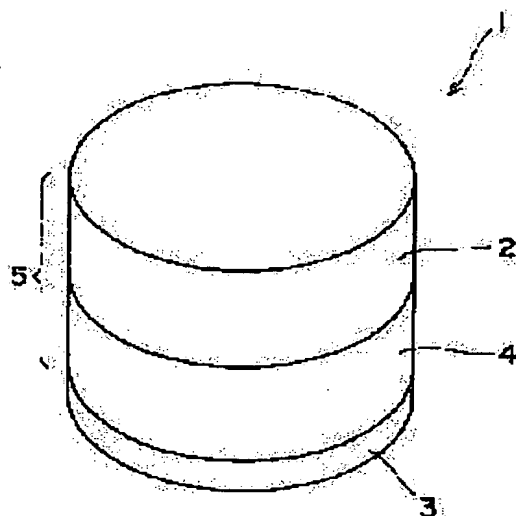
(22)Date of filing : 28.12.1998 (72)Inventor : KOBAYASHI AKIRA  
TAKEUCHI TOMONARI  
TABUCHI MITSU HARU  
ATO KAZUAKI  
KAGEYAMA HIROYUKI

## (54) ALL SOLID SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide higher density and longer life for an inorganic solid electrolyte and reliability against failure and firing and to conveniently form the inorganic solid electrolyte without using thin film molding on a positive electrode active material.

SOLUTION: An all solid secondary battery 1 includes a positive electrode 2 formed of positive electrode active material, a negative electrode 3 formed of negative electrode active material and an inorganic solid electrolyte 4 laid between the positive electrode 2 and the negative electrode 3, the inorganic solid electrolyte 4 being sintered while applying a DC pulse current to a powdered structural material for the inorganic solid electrolyte 4 under pressure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.12.2001

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-200621  
(P2000-200621A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/36		H 0 1 M 10/36	A 5 H 0 2 9
C 0 1 B 25/45		C 0 1 B 25/45	H

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-376994

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998.12.28)

特許法第30条第1項適用申請有り 1998年7月12日～7月17日 開催の「第9回リチウム バッテリーに関する国際会議」において文書をもって発表

(71) 出願人 000173809

財団法人電力中央研究所

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 小林 陽

東京都狛江市岩戸北2-11-1 財団法人

電力中央研究所 狛江研究所内

(74) 復代理人 100087468

弁理士 村瀬 一美 (外1名)

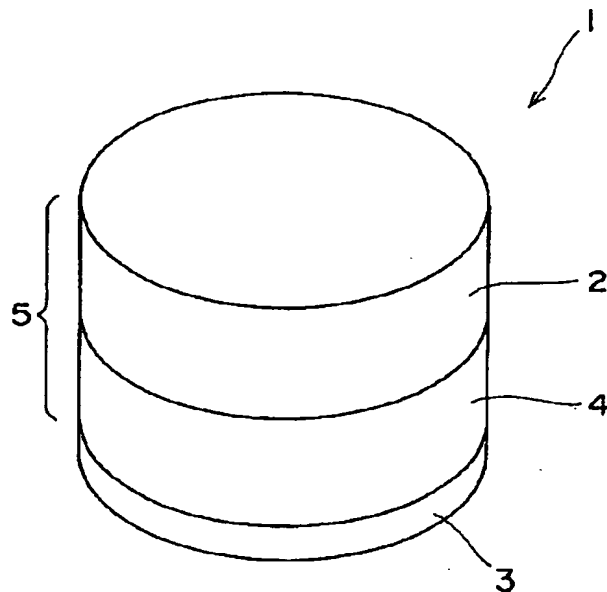
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体型二次電池及びその作製方法

(57) 【要約】

【課題】 無機固体電解質の高密度化と長寿命化と故障および発火に対する信頼性の向上を図ると共に、無機固体電解質を正極活物質に対して薄膜成形しなくても簡便に形成できる。

【解決手段】 正極活物質から成る正極2と負極活物質から成る負極3とこれら正極2及び負極3の間に介在される無機固体電解質4とを備える全固体型二次電池1において、無機固体電解質4は、該無機固体電解質4の構成材料の粉末に加圧下で直流パルス電流を印加して焼結したものにする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質から成る正極と活物質から成る負極とこれら正極及び負極の間に介在される無機固体電解質とを備える全固体型二次電池において、前記無機固体電解質は、その構成材料の粉末に加圧下で直流パルス電流を印加して焼結したものであることを特徴とする全固体型二次電池。

【請求項 2】 活物質から成る正極と活物質から成る負極とこれら正極及び負極の間に介在される無機固体電解質とを備える全固体型二次電池において、前記正極または前記負極のうちの少なくとも一方の極と前記無機固体電解質とは、前記極を形成する活物質の粉末と前記無機固体電解質の粉末とを積層して、その積層粉末に加圧下で直流パルス電流を印加して焼結したものであることを特徴とする全固体型二次電池。

【請求項 3】 正極または負極のうちの一方の極を形成する活物質の粉末と無機固体電解質の粉末とを 2 層に積層して、その積層粉末に加圧下で直流パルス電流を印加して前記一方の極と前記無機固体電解質とを焼結により一体形成し、前記無機固体電解質に他方の極を形成する活物質から成る極部材を取り付けて全固体型二次電池を形成することを特徴とする全固体型二次電池の作製方法。

【請求項 4】 正極及び負極を形成する活物質の粉末と無機固体電解質の粉末とを 3 層に積層して、その積層粉末に加圧下で直流パルス電流を印加して各極と前記無機固体電解質とを焼結により一体形成して全固体型二次電池を形成することを特徴とする全固体型二次電池の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極および負極と同様に電解質に固体電解質を使用した全固体型二次電池とその製造方法に関する。更に詳述すると、本発明は、固体電解質として無機固体電解質を使用する全固体型二次電池の無機固体電解質及びその極部材への接合に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電力貯蔵用や移動体機器の電源用に使用される二次電池は、一度の充電による長時間使用（高エネルギー密度化）と、充放電の繰り返し可能回数の増加（長寿命化）と、故障及び発火に対する高い信頼性が求められる。従来の二次電池は、多くの場合、電解質として液体を用いているため、液漏れを防ぐ外槽と正負電極間の内部短絡を防ぐためのセパレータとを有している。

【0003】しかし、電解液を利用する二次電池では、電解液を偏り無く利用できるように正負電極間に一様に保液する必要があるため、二次電池の形状が限られてしまう。また、高エネルギー密度化のためには電池重量及

び体積に占める外槽の比率を低減させることが不可欠であるが、これは保液性との関係で余り容易なことではない。さらに、電解液の分解が充放電サイクルの回数減少の一因であるという指摘も有ることから（熊井一馬、竹井勝仁、小林陽、宮代一、石川力雄、電気化学および工業物理化学、vol. 66, No. 3 (1998), p 314-320 参照）、二次電池の長寿命化のためには電解液と各電極との反応を抑制する必要がある。

【0004】このように、二次電池に電解液を利用するものには様々な不都合が有るので、電解液を利用した二次電池に代替するものとして、電解質に固体高分子や無機材料等の固体を用いた全固体型二次電池が開発されている。そして、現在、大型化を志向した全固体型二次電池として、主に高分子固体電解質を利用するものが検討されている。しかし、高分子固体電解質は 60~80℃で機械的強度が低下するため、二次電池の使用により加熱したときに、外圧によって高分子固体電解質が潰れて正負電極が短絡するおそれがある。また、二次電池が加熱して高分子固体電解質の融点以上に成ると容易に変形等して信頼性が低下してしまうため、加熱を防いで信頼性を維持するシステムが必要となる。

【0005】これに対し、電解質として無機材料を用いる全固体型二次電池は、電解質が不燃である等の理由から故障および発火に対して高い信頼性を期待できる。中でも LTP と略称される  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  は、無機固体電解質として有望であるが、例えば固相反応法のように単純に加熱しながら加圧する通常の焼結法では、焼結体の密度が低く、全固体型二次電池の電解質として導電性が不足する問題がある。そこで、従来この全固体型二次電池としては、無機固体電解質を正極に対して真空蒸着等で薄膜成形することにより接合して形成したものがある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した全固体型二次電池では、無機固体電解質を正極に対して真空蒸着等で薄膜成形しているため、二次電池の面積積化が困難であると共に、ピンホールの発生等により歩留まりが悪く製造コストが高くなってしまふ。このため、いわゆるオンボードタイプの薄膜電池（例えば、K. Kanehoriet al., Solid State Ionics, vol. 9/10 (1983), p 1445 参照）以外の二次電池には適用が困難であり、用途が限定されてしまふ。

【0007】そこで、本発明は、無機固体電解質の高密度化と長寿命化と故障および発火に対する信頼性の向上を図ると共に、無機固体電解質を極活物質に対して薄膜成形しなくても簡便に形成できる全固体型二次電池及びその作製方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するた

め、本願発明者が研究を重ねた結果、全固体型リチウム二次電池の無機固体電解質として有望視される $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の粉末を加圧下で放電パルス焼結して焼結体を作製することにより、図9及び図10に示すように無機固体電解質として適した導電性を得られることが判明した。これにより、全固体型二次電池の電解質として適用可能な導電性を有する無機固体電解質例えば $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の焼結体を得ることができるようになった。

【0009】そこで、請求項1記載の発明は、活物質から成る正極と活物質から成る負極とこれら正極及び負極の間に介在される無機固体電解質とを備える全固体型二次電池において、無機固体電解質は、その構成材料の粉末に加圧下で直流パルス電流を印加して焼結したものであるようにしている。

【0010】したがって、無機固体電解質の作製の際に加圧下において粉体の焼結を行っているので、加圧による圧粉体の自己発熱となるジュール熱を焼結に直接利用することができ、誘導加熱あるいは輻射加熱を用いる他の焼結法に比べて熱効率を向上することができる。しかも、加圧により塑性変形力が生じているので、粉体同士の接合が容易化される。

【0011】また、加圧しながらパルス状電圧及び電流を印加するので、粉体粒子間の空隙で放電現象を生じさせることができ、放電に伴う局所的な高温により焼結及び接合を促進させることができる。しかも、放電プラズマや放電衝撃圧力等により、粒子表面に浄化活性化作用が生ずる。さらに、電場における電解拡散効果も発生する。これらの理由により、粒子間のネック形成による稠密体の作製が可能になるので、電気炉等を用いた他の焼結方法よりも低温かつ短時間で所望の接合体を作製することができるようになる。

【0012】このため、無機固体電解質の作製のために外部から固相反応法ほど加熱しなくても粉体は十分に加熱されて焼結されるので、作製時間を短時間に抑えることができる。また、無機固体電解質は焼結体から成るので、二次電池の面積化が容易になると共に、ピンホールの発生等による歩留まりの悪さを解消でき、しかも形状の自由度が比較的大きくなって様々な二次電池に適用可能になる。さらに、作製後の無機固体電解質の高密度化を図ることができるので、導電性及び強度を向上することができる。

【0013】また、請求項2記載の発明は、活物質から成る正極と活物質から成る負極とこれら正極及び負極の間に介在される無機固体電解質とを備える全固体型二次電池において、正極または負極のうちの少なくとも一方の極と無機固体電解質とは、極を形成する活物質の粉末と無機固体電解質の粉末とを積層して、その積層粉末に加圧下で直流パルス電流を印加して焼結したものである。

【0014】したがって、正極または負極のうちの少なくとも一方の極と無機固体電解質とは焼結により接合されるので、両者の間での導電性及び接合強度を向上させることができる。

【0015】一方、請求項3記載の全固体型二次電池の作製方法は、正極または負極のうちの一方の極を形成する活物質の粉末と無機固体電解質の粉末とを2層に積層して、その積層粉末に加圧下で直流パルス電流を印加して一方の極と無機固体電解質とを焼結により一体形成し、無機固体電解質に他方の極を形成する活物質から成る極部材を取り付けて全固体型二次電池を形成するようにしている。

【0016】したがって、無機固体電解質及び極部材の作製のために外部から固相反応法ほど加熱しなくても粉体は十分に加熱されて焼結されるので、全固体型二次電池の作製時間を短時間に抑えることができる。

【0017】また、請求項4記載の全固体型二次電池の作製方法は、正極及び負極を形成する活物質の粉末と無機固体電解質の粉末とを3層に積層して、その積層粉末に加圧下で直流パルス電流を印加して各極と無機固体電解質とを焼結により一体形成して全固体型二次電池を形成するようにしている。

【0018】したがって、無機固体電解質及び極部材の作製のために外部から固相反応法ほど加熱しなくても粉体は十分に加熱されて焼結されるので、全固体型二次電池の作製時間を短時間に抑えることができる。しかも、正極及び負極と無機固体電解質とを同時に焼結するので、全固体型二次電池の作製時間を更に短時間に抑えることができる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を図面に示す実施の形態の一例に基づいて詳細に説明する。図1に全固体型二次電池1の一般的な形態の一例を示す。この全固体型二次電池1は、活物質から成る正極2と活物質から成る負極3とこれら正極2及び負極3の間に介在される無機固体電解質4とを備えるものである。ここでの全固体型二次電池1は、単体として使用しても良く、二次電池セルとして多段接続して使用しても良い。

【0020】そして、正極2と無機固体電解質4とは、各材料の粉末を積層して、その積層粉末に加圧下で直流パルス電流を印加して焼結して得られた接合体5から成るものとしている。このため、接合体5の作製の際には、粉体粒子間隙に放電現象が発生して、放電プラズマや放電衝撃圧力などによる粒子表面の浄化活性化作用、及び電場に生じる電解拡散効果やジュール熱による熱拡散効果、さらには加圧による塑性変形力等により焼結が促進されるので、接合体5の作製のために外部からそれほど加熱しなくても粉体は十分に加熱されて焼結されて作製時間を短時間に抑えることができる。また、作製後の接合体5の高密度化を図ることができるので、正極2

及び無機固体電解質4自体とこれらの間での導電性及び強度と接合性を向上させることができる。また、負極3は無機固体電解質4に取り付けられている。

【0021】無機固体電解質4としては、例えば $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiLaTiO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiBPO}_4$ 等が挙げられるが、中でもリチウムイオン導電体である $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の使用が好ましい。無機固体電解質4の原料である $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉体の調製方法についてはその原料及び条件等の点で特に限定されるものではなく、例えば水熱合成法(Kazuki Ado, Yuria Saito, Takashi Asai, Hiroyuki Kageyama, and Osamu Nakamura, Chemistry Express, vol. 7 (1992) p245参照)や固相反応法等の合成手法により調製することができるが、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ を出発物質とした水熱合成法あるいは固相反応法により得られた $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の粉体を用いることが好ましい。

【0022】また、正極の活物質としては、例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられるが、中でもリチウムイオン電池正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ の使用が好ましい。正極活物質の原料である $\text{LiCoO}_2$ の粉体の調製方法についてはその原料及び条件等の点で特に限定されるものではなく、例えば水熱合成法や固相反応法等の合成手法により調製することができるが、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoOOH}$ を出発物質とした水熱合成法あるいは固相反応法で得られた $\text{LiCoO}_2$ の粉体を用いることが好ましい。更に、負極の活物質としては、例えば $\text{Li}$ 、 $\text{LiC}_6$ 、 $\text{Li-Al}$ 合金、 $\text{Li-In}$ 合金、 $\text{Li-Sn}$ 合金等が挙げられるが、中でも $\text{Li}$ の使用が好ましい。

【0023】一方、正極活物質と無機固体電解質4との放電プラズマ焼結は、図2に示すような既存の放電プラズマ焼結装置6により行われる。放電プラズマ焼結装置6としては、積層粉末の加熱冷却及び加圧が可能で、放電を起こすだけの電流が印加できるものを使用する。この放電プラズマ焼結装置6は、粉体7が装填される成形用のダイ8と、上下一対の圧縮通電用パンチ9、10とを有している。パンチ9、10は通電加圧パンチ電極11、12に支持されており、該通電加圧パンチ電極11、12を介してダイ8に装填された粉体7に加圧力Pを与えながらパルス電流を供給する。

【0024】ダイ8及びパンチ9、10はグラファイト等の導電性材質で形成されており、焼結する接合体5の形状に応じた形状に形成する。本実施形態では、パンチ9、10を円柱形状にすると共にダイ8をパンチ9、10に嵌合する円筒形状にしている。このため、接合体5

としては円柱ベレット状の焼結体が得られる。また、本実施形態ではダイ8及びパンチ9、10を導電性のあるグラファイトで形成しているが、これには限られず導電性と耐熱及び加圧に耐え得る強度を持つものであれば他の合金や導電性セラミックス等で形成しても良い。

【0025】通電加圧パンチ電極11、12は、加圧機構13により駆動されてパンチ9、10を介して粉体7を加圧する。また、通電加圧パンチ電極11、12は、内部に設けられた給電経路(図示せず)によりパンチ9、10と焼結用電源14とを接続している。この焼結用電源14によりパルス電流が発生されて、ダイ8及びパンチ9、10を介して粉体7に給電される。さらに、通電加圧パンチ電極11、12は、冷却水路15を内蔵している。

【0026】ダイ8及びパンチ9、10と通電加圧パンチ電極11、12の先端部は、水冷真空チャンバ16に收容されている。水冷真空チャンバ16の内部は、雰囲気制御機構17により所定の真空度を維持するか、あるいは接合体5の種類によってはアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気や大気雰囲気とする。

【0027】さらに、この放電プラズマ焼結装置6の制御部18は、加圧機構13と、焼結用電源14と、パンチ9、10の位置を測定する位置計測機構19と、雰囲気制御機構17と、冷却水路15に流水して通電加圧パンチ電極11、12の冷却を行う水冷却機構20と、粉体7の温度を測定する温度計測機構21とを駆動制御する。制御部18は加圧機構13を駆動することにより、パンチ9、10が所定の圧縮圧力で粉体7を圧縮するように制御する。圧縮された粉体7の温度は、ダイ8に取り付けられた熱電対又は放射温度計(図示せず)等の温度計測機構21により検出される。この検出値は制御部18に入力されて、所定の制御プログラムに基づいて焼結用電源14を駆動し粉体7にパルス電流を与える。このため、放電プラズマ焼結装置6により、放電プラズマ焼結、放電焼結、パルス通電焼結、通電焼結等のON-OFFパルス通電による焼結法を用いて、そのピーク電流とパルス幅とを制御して材料温度を制御しつつ粉体7を圧縮焼結及び接合することができる。

【0028】制御部18では、粉体7の温度検出値が予め設定された昇温曲線と一致するように電流及び電圧値を調節する。また、必要に応じて冷却水路15に流水して通電加圧パンチ電極11、12の冷却を行う。

【0029】上述した全固体型二次電池1を作製する手順を以下に説明する。

【0030】予め、無機固体電解質4と正極活物質との各粉体7を調製しておく。無機固体電解質4として $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を水熱合成法により調製する場合は、例えば出発物質として $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ を水溶媒中で混合及び攪拌して溶液を生成する。この $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{H}_3$

$\text{PO}_4$  の溶液の濃度は、いずれも 0.05~5.0M、より好ましくは 0.1~1M の範囲にする。この溶液を例えば 380℃ で 5 時間水熱処理し、得られた白色沈殿を蒸留水で洗浄してから濾過して乾燥させることにより  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  粉末を得ることができる。

【0031】また、正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  を水熱合成法により調製する場合は、例えば出発物質として  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  及び  $\text{CoOOH}$  を水溶媒中で混合及び攪拌して溶液を生成する。この  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  の濃度は 100ml の  $\text{H}_2\text{O}$  に対し 1~20g、より好ましくは 2~5g の範囲であり、また  $\text{CoOOH}$  の溶液の濃度は 0.1~20M の範囲、より好ましくは 5~15M の範囲にする。この溶液を例えば 220℃ で 10 時間水熱処理し、得られた沈殿を蒸留水で洗浄してから濾過して乾燥させることにより  $\text{LiCoO}_2$  粉末を得ることができる。

【0032】そして、放電プラズマ焼結装置 6 のダイ 8 に正極活物質の粉体 7 と無機固体電解質 4 の粉体 7 とを積層して装填し、パンチ 9、10 により加圧しながらパルス電流を供給する。

【0033】このため、粉体 7 は加圧により圧粉体となり、この圧粉体にパルス電流が与えられることにより、粉体 7 が圧縮焼結及び接合されて接合体 5 になる。ここで、粉体には 5~60MPa、好ましくは 10~50MPa の圧力が加えられる。5MPa 未満の加圧力では焼結が不十分となり、60MPa を超える加圧力ではダイ 8 等に過度の負荷が作用して好ましくなく、10~50MPa 程度の圧力で十分な焼結が得られるようである。

【0034】また、焼結に必要な加熱温度は原料粉末の種類により異なるが、通常 300~1200℃、好ましくは 400~900℃ 程度とする。これに対し、300℃ 未満では焼結を行うに必要な熱が得られ難く、1200℃ を超えると電流供給の観点から好ましくない。

【0035】さらに、電流の印加時間は、3~5 分程度の短時間にすることが好ましい。これにより、粉体 7 の表面のみを溶融させて効果的に焼結を行うことができる。

【0036】そこで、このような加熱温度を得るためには、本実施形態では直流パルス電流として例えば 400~900A とすることが好ましい。パルス電流の周波数は、300Hz~30kHz の範囲であることが好ましく、電源価格の点からは低周波電源を使用した低周波数であることが好ましい。

【0037】一方、接合体 5 の形成後に、負極 3 を無機固体電解質 4 に押し付けて外部から圧力を与えて挟み付けておく。これにより、二次電池 1 が形成される。

【0038】ところで、本実施形態ではダイ 8 やパンチ 9、10 としてグラファイトを用いているので得られる接合体 5 の表面近傍は不純物としてグラファイトを含む

が、このような不純物は表面を研磨することにより取り除くことができる。

【0039】上述したように本実施形態の二次電池 1 によれば、無機固体電解質 4 として  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  を使用して加圧下で放電プラズマ焼結により焼結体を作製しているため、図 9 及び図 10 に示すように焼結体の高密度化を図り導電性を向上することができる。しかも、正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  を使用して加圧下で放電プラズマ焼結により焼結体を作製しているため、図 15 に示すように焼結体の高密度化を図ることができる。これらの理由により、二次電池 1 の性能を向上することができる。

【0040】なお、上述の実施形態は本発明の好適な実施の一例ではあるがこれに限定されるものではなく本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々変形実施可能である。例えば、上述した実施形態では正極 2 と無機固体電解質 4 との粉体 7 を積層して加圧下で放電プラズマ焼結により接合しているが、これには限られず少なくとも無機固体電解質 4 が加圧下の放電プラズマ焼結により得られた焼結体であれば良い。この場合は、無機固体電解質 4 の両側に正極 2 及び負極 3 を取り付けることにより、二次電池 1 を形成することができる。この場合でも、作製後の無機固体電解質 4 の高密度化を図ることができるので、導電性及び強度を向上することができる。しかも、無機固体電解質 4 の作製時に粉体粒子間隙に放電現象が発生して、作製時間を短時間に抑えることができる。

【0041】また、上述した実施形態では正極 2 と無機固体電解質 4 との粉体 7 を積層して加圧下で放電プラズマ焼結により接合しているが、これには限られず負極 3 と無機固体電解質 4 との粉体 7 を積層して加圧下で放電プラズマ焼結により接合するようにしても良い。この場合、負極 3 と無機固体電解質 4 の作製時間を短く抑えることができると共に、作製後の負極 3 及び無機固体電解質 4 の導電性及び強度や接合性を向上することができる。

【0042】さらに、上述した実施形態では一方の極部材と無機固体電解質 4 との粉体 7 を積層して接合しているが、これには限られず正極 2 と無機固体電解質 4 と負極 3 との粉体 7 を積層して 3 層を同時に焼結して接合するようにしても良い。この場合、二次電池 1 の作製を更に迅速に行うことができるようになる。

【0043】また、上述した実施形態では無機固体電解質 4 として  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  を使用し、正極活物質として  $\text{LiCoO}_2$  を使用し、負極活物質としてリチウムを使用する全固体型二次電池 1 としているが、これには限られず無機固体電解質 4 と正極活物質と負極活物質として他の材質を使用した全固体型二次電池 1 としても良い。さらには、リチウム二次電池 1 に限られず、ナトリウムや銀電池等の他の全固体型二次電池 1 にも適用す

ることができる。いずれの場合も、従来の高分子電解質等を用いた全固体型二次電池1に比べ、高エネルギー密度と高信頼性を兼ね備えた全固体型二次電池1を簡便に作製することができる。

【0044】

【実施例】（比較例1） $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を得るために化学量論比になるよう秤量した0.5Mの $\text{LiOH}$ 、 $\text{H}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ の各水溶液を混合及び攪拌し、それを銀製試験管に入れ、オートクレーブ中で380℃かつ5時間の水熱処理を行った。反応後に、得られた白色沈殿を蒸留水で洗浄し、濾過してから100℃で一週間乾燥させることにより、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を得ることができた。

【0045】得られた粉体に対して、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察と、X線解析（XRD）と、熱重量分析／微分熱解析（TG／DTA）を行った。

【0046】SEMによる観察結果を図3に示す。同図に示すように、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末は平均直径約2 $\mu\text{m}$ の粒状体であった。また、XRDの結果を図7に示す。さらに、TG／DTAの結果を図8に示す。同図に示すように、DTAで加熱時の800℃付近での吸熱ピークや冷却時の785℃付近での発熱ピークは見られなかった。

【0047】（比較例2）1Mの $\text{Co}(\text{OH})_2$ に4.5Mの $\text{NaOH}$ を滴下して、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沈殿を得た。これに空気を吹き込むことにより酸化させ、 $\text{CoOOH}$ を得た。得られた $\text{CoOOH}$ の2.7gと市販の $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ の50gを100ml蒸留水に入れ、テフロンビーカー中で十分に混合及び攪拌を行い、これについてオートクレーブ中で220℃かつ10時間の水熱処理を行った。反応後に、得られた沈殿を蒸留水で洗浄し、濾過してから100℃で数時間程度乾燥させることにより、 $\text{LiCoO}_2$ 粉末を得ることができた。

【0048】得られた粉体に対して、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察とX線解析（XRD）を行った。SEMによる観察結果を図11に示す。同図に示すように、 $\text{LiCoO}_2$ 粉末は全長が約0.2 $\mu\text{m}$ の楕円球状の粒状体であった。また、XRDの結果を図15に示す。

【0049】（比較例3） $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末に190MPaの圧力を加えてから、大気中で1100℃に3時間焼結した。これにより焼結体を得た。

【0050】この焼結体に対して、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察とX線解析（XRD）を行った。

【0051】SEMによる観察結果を図6に示す。同図に示すように、この焼結体は、焼結前の $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末と同等の平均直径約2 $\mu\text{m}$ の粒状体から成る多孔質体であった。また、この焼結体のXRDの結果を図7に示す。同図に示すように、 $\text{TiP}_2\text{O}_7$ の不純物は見られなかった。この密度は1.6g/cm<sup>3</sup>、5

4%であった。

【0052】さらに、この焼結体の導電性の温度依存性を図9に示す。この焼結体の導電率は、50℃で約10<sup>-8</sup>S/cmであった。

【0053】また、この焼結体の導電性と密度との関係を図10に示す。

【0054】（比較例4）炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）と酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）とリン酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ）とから、固相反応法によって $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を調製した。この $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ をコールドプレスして得られた結合体の密度は、2.3g/cm<sup>3</sup>であった。また、この結合体の導電性の温度依存性を図22に示す。

【0055】（比較例5） $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末及び $\text{LiCoO}_2$ 粉末を積層して焼結体を得た。この焼結体は、両方の材質の境界部分で破損した。これは、両方の粉体の接合が弱く、各材質の異なる熱膨張を吸収できなかったためと考えられる。

【0056】（実施例1）放電プラズマ焼結装置6として、住友石炭鉱業（株）製放電プラズマ焼結機SPS-515Sを用いた。ダイ8はグラファイト製で内径1.5cmの円筒形のものをを用いた。このダイ8に $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末を入れて、圧力 $P=39\text{MPa}$ を与えながら800~1300Aの直流パルス電流を印加して（放電プラズマ焼結法、以下SPSという）、印加電流を異ならせることによりダイ8の温度を600、800、950、1100、1200℃にまで150℃/minの割合で上昇させた。各温度に達したら3~10分維持して、電流印加及び圧縮を止め、試料を室温まで冷却した。この冷却は、約1分で1200℃から600℃に下がる程度の割合で行った。この状態で取り出した焼結体は表面にグラファイトの黒鉛を不純物として含んだ黒色であるが、800℃以下で焼結したものであれば黒鉛を研磨により取り除き、950℃以上で焼結したものであれば大気中で2時間800℃の焼き鈍しにより黒鉛を取り除いた。これにより、直径1.5cmの $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の焼結体を得た。

【0057】そして、得られた焼結体に対して、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察と、X線解析（XRD）と、エネルギー分散型特性X線解析（EDX）と、熱重量分析／微分熱解析（TG／DTA）と、赤外分光（IR）とによる解析を行った。

【0058】SEMによる観察結果を図4及び図5に示す。これらの図に示すように、この焼結体では、元は2 $\mu\text{m}$ 程度の粒状体が互いに密接に接合して数 $\mu\text{m}$ ~10 $\mu\text{m}$ 程度の大きさになった。このため、実施例1で得られた放電プラズマ焼結による焼結体は、比較例3で得られた焼結体に比べて粒状体の接合性が高く高密度化できることが判明した。

【0059】また、この焼結体のXRDの結果を図7に

示す。同図に示すように、若干の $\text{TiP}_2\text{O}_7$ や他の不純物が見られた。しかも、焼結温度が高いほど $\text{TiP}_2\text{O}_7$ は多かった。一方、上述したように比較例3で得られた焼結体では $\text{TiP}_2\text{O}_7$ が見られなかったことから、 $\text{TiP}_2\text{O}_7$ は放電プラズマ焼結中における $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ からの $\text{Li}$ の離脱により形成されたものと考えられる。そして、焼結体の $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の格子パラメータは焼結前の粉体と一致した。また、1200℃で10分間放電プラズマ焼結したものの密度は、 $2.4\text{ g/cm}^3$ 、81%であった。よって、実施例1で得られた放電プラズマ焼結による焼結体は、比較例3で得られた焼結体に比べて高密度化できることが判明した。

【0060】さらに、1200℃で10分間放電プラズマ焼結した焼結体のTG/DTAの結果を図8に示す。同図に示すDTAの結果では、加熱時に797~803℃で部分的に熔融する吸熱ピークが見られ、冷却時に780~790℃で全てが固化する発熱ピークが見られた。また、同図に示すTGの結果では、1200℃までの重量損失は1%未満であった。ところで、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{LiNO}_3$ から成る合成電解質において、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ がその合成電解質を高密度化することが知られている。そこで、この実施例の焼結体でも放電プラズマ焼結時に同様の現象が生ずると考えられる。すなわち、焼結体の $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 中に若干の $\text{TiP}_2\text{O}_7$ や他の不純物が含まれることにより上述の800℃付近での部分的な熔融や固化が生じて、これにより焼結体の高密度化を図りイオン導電性を向上していると考えられる。

【0061】また、各焼結体の導電性の温度依存性を図9に示す。このうち、1200℃で10分間放電プラズマ焼結した焼結体の導電率は、50℃で約 $10^{-6}\text{ S/cm}$ であった。よって、比較例3で得られた焼結体の導電率より2桁も向上した。このため、放電プラズマ焼結による焼結体が全固体型二次電池の無機固体電解質として適用可能な導電性を有することが判明した。さらに、1200℃で3分間放電プラズマ焼結した焼結体の直流導電率は、室温で約 $10^{-9}\text{ S/cm}$ 未満であり、これは交流導電率( $6.9 \times 10^{-7}\text{ S/cm}$ )の約0.1%未満である。よって、電子の伝導による貢献は無視できる程度に小さいことが判明した。

【0062】さらに、この焼結体の導電性と密度との関係を図10に示す。同図に示すように、密度が高くなると導電性が向上した。よって、焼結体を放電プラズマ焼結により作成することにより、高密度化を図って高導電性を得られることが判明した。

【0063】また、1200℃で3分間放電プラズマ焼結した焼結体についてIR解析を行った結果、 $3400\text{ cm}^{-1}$ 帯は明確には表れず、OHがほとんど存在しないことが分かった。このため、この焼結体の $\text{OH}^{-1}$ と $\text{H}^{+}$

との少なくとも一方のイオンの伝導による貢献は無視できることが判明した。

【0064】(実施例2) 上述した実施例1と同様に、放電プラズマ焼結装置6を使用して、原料として $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末の代わりに $\text{LiCoO}_2$ 粉末により焼結体を作成した。作成方法は、原料が異なる他は実施例1と同様とした。

【0065】そして、得られた焼結体に対して、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察と、X線解析(XRD)を行った。

【0066】SEMによる観察結果を図12~図14に示す。これらの図に示すように、この焼結体では、粒状体が矩形棒状に成長した。特に、800℃を超える高温範囲では、 $\text{LiCoO}_2$ のc軸方向に成長した。

【0067】また、この焼結体のXRDの結果を図15に示す。同図に示すように、若干の $\text{Co}_3\text{O}_4$ や $\text{CoO}$ や他の不純物が見られた。これらの不純物は $\text{LiCoO}_2$ の分解により得られるものであり、その量は800℃を超えると特に多くなった。そして、800℃を超えたときに(006)ピークと(009)ピークが成長することが分かり、これは図14に示す $\text{LiCoO}_2$ のc軸方向への成長と一致した。さらに、焼結体の $\text{LiCoO}_2$ の格子パラメータは焼結前の粉体と一致した。また、600℃で5分間放電プラズマ焼結した焼結体の密度は、 $3.1\text{ g/cm}^3$ 、61%であり、800℃で5分間放電プラズマ焼結したものの密度は、 $3.3\text{ g/cm}^3$ 、65%であった。よって、全固体型二次電池の正極としては、600℃または800℃で5分間放電プラズマ焼結した焼結体を使用することが好ましいと判断された。

【0068】(実施例3) 上述した実施例1、2と同様に、放電プラズマ焼結装置6を使用して、原料として $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末約0.4g及び $\text{LiCoO}_2$ 粉末約0.5gをこの順に入れて焼結温度を800℃にして焼結して接合体5を作成した。作成方法は、原料及び焼結温度が異なる他は実施例1、2と同様とした。

【0069】そして、得られた接合体5に対して、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察と、X線解析(XRD)と、エネルギー分散型X線解析(EDX)とを行った。

【0070】SEMによる観察結果を図16に示す。同図に示すように、この接合体5の側面の中央部には、無機固体電解質( $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ )4と正極活性物質( $\text{LiCoO}_2$ )との2層の境界が明瞭に観察された。両層2、4の中間に、反応により生成したと考えられる第三相22が存在するものの、その第三相22は薄いので導電性への影響は小さいと判断される。

【0071】また、図16に示す接合体5の界面のA-B線上のEDXによる元素分布測定結果を図17に示す。同図に示すように、界面部分でTi、Co、Pの元



素分布が急激に変化していることが分かる。これは放電プラズマ焼結法によりシャープな接合面が形成できたことを示している。

【0072】さらに、この $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{LiCoO}_2$ の混合粉を放電プラズマ焼結した焼結体のXRDの結果を図18に示す。同図に示すように、 $\text{CoTiO}_3$ と $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ と $\text{LiCoPO}_4$ 等の不純物が見られた。このため、第三相22は、これら $\text{CoTiO}_3$ と $\text{Co}_2\text{TiO}_4$ と $\text{LiCoPO}_4$ の少なくとも1つであると考えられる。

【0073】(実施例4) 上述した実施例3と同様に、放電プラズマ焼結装置6を用いて、原料として $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末約0.4g及び $\text{LiCoO}_2$ 粉末約0.5gをこの順に入れて、圧力 $P=39\text{MPa}$ を与えながら600Aの直流パルス電流を印加して、ダイ8の温度を600℃にまで100℃/minの割合で上昇させた。600℃に達したら3分間維持して、電流印加及び圧縮を止め、試料を室温まで冷却した。この状態で取り出した焼結体の表面を研磨して、直径1.5cmの接合体5を得た。

【0074】そして、得られた焼結体に対して、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察と、X線解析(XRD)と、エネルギー分散型特性X線解析(EDX)とを行った。

【0075】SEMによる観察結果を図19に示す。同図に示すように、この接合体5の側面の中央部には、無機固体電解質4と正極活物質との2層の境界が明瞭に観察された。両層2,4の中間に、反応により生成したと考えられる第三相22が存在するものの、その第三相22は薄いのので導電性への影響は小さいと判断される。

【0076】また、図19に示す接合体5の界面のA-B線上のEDXによる元素分布測定結果を図20に示す。同図に示すように、界面部分でTi, Co, Pの元素分布が急激に変化していることが分かる。これは放電プラズマ焼結法によりシャープな接合面が形成できたことを示している。

【0077】さらに、この $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{LiCoO}_2$ の混合粉を放電プラズマ焼結した焼結体のXRDの結果を図18に示す。同図に示すように、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{CoO}$ 等の不純物が見られた。このため、第三相22は、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{CoO}$ の少なくとも一方であると考えられる。

【0078】(実施例5) 実施例4で作成した接合体5を用いて、その $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 側に、グローブボックス(露点-90℃)中で金属リチウム製の負極活物質から成る負極3を貼り付けて全固体型二次電池1を作製した。

【0079】この全固体型二次電池1に対して、充放電電流密度1.3nA/cm<sup>2</sup>、4.3V/3.0V電圧規制の定電流で充放電試験を行った。その結果を図21

に示す。同図に示すように、一定の電流値で充電すると電池電圧が上昇し(図中符号23)、充電後の開回路電圧は充電前より高い値を示した。一方、放電すると逆に電池電圧が下降し(図中符号24)、放電後の開回路電圧は放電前より低い値を示した。また、現れるプラトー(図中符号25)が示す電圧値は、用いた正極2及び負極3の各材料から推測される値に合致し、数回のサイクル試験でも同様の曲線が得られたことから、全固体型二次電池1として好適に機能することが確認できた。

10 【0080】(実施例6) 炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )と酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )とリン酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )とから、固相反応法によって $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を調製した。この $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を放電プラズマ焼結して焼結体を作成した。この焼結体の密度は、 $2.7\text{g/cm}^3$ でX線理論密度の92%であった。これは、比較例4でのコールドプレスして得られた結合体の密度 $2.3\text{g/cm}^3$ よりも大きかった。

20 【0081】また、図22に示すように、実施例6で得られた放電プラズマ焼結による焼結体のイオン伝導率は、比較例4で得られた焼結体よりも1桁以上向上した。

【0082】

【発明の効果】以上の説明より明らかなように、請求項1記載の全固体型二次電池によれば、作製後の無機固体電解質の高密度化を図ることができるので、導電性及び強度を向上すると共に無機固体電解質の長寿命化を図ることができる。また、無機固体電解質の作製のために外部からそれほど加熱しなくても粉体は十分に加熱されて焼結されるので、作製時間を短時間に抑えることができる。

30 【0083】さらに、無機固体電解質は焼結体から成るので、二次電池の面積積化が容易になると共に、ピンホールの発生等による歩留まりの悪さを解消でき、しかも形状の自由度が比較的大きくなって様々な二次電池に適用可能になる。

【0084】また、請求項2記載の全固体型二次電池によれば、極部材と無機固体電解質とは焼結により接合されるので、両者の間での導電性及び接合強度を向上させることができる。

40 【0085】さらに、請求項3記載の全固体型二次電池の作製方法によれば、無機固体電解質及び極部材の作製のために外部からそれほど加熱しなくても粉体は十分に加熱されて焼結されるので、全固体型二次電池の作製時間を短時間に抑えることができる。

【0086】また、請求項4記載の全固体型二次電池の作製方法によれば、正極及び負極と無機固体電解質とを同時に焼結するので、全固体型二次電池の作製時間を更に短時間に抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】本発明の全固体型二次電池の全体を示す斜視図

である。

【図2】全固体型二次電池を作製する放電プラズマ焼結装置を示すブロック図である。

【図3】比較例1で得た $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の焼結前の粉体を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】放電プラズマ焼結(1100℃、10分)により得た $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の焼結体を示す電子顕微鏡写真である。

【図5】放電プラズマ焼結(1200℃、10分)により得た $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の焼結体を示す電子顕微鏡写真である。

【図6】比較例3で得た $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の焼結体を示す電子顕微鏡写真である。

【図7】実施例1で得られた各焼結体のXRDの結果を示す図である。

【図8】比較例1と放電プラズマ焼結法により1200℃、10分で焼結された焼結体のTG/DTAの結果を示す図である。

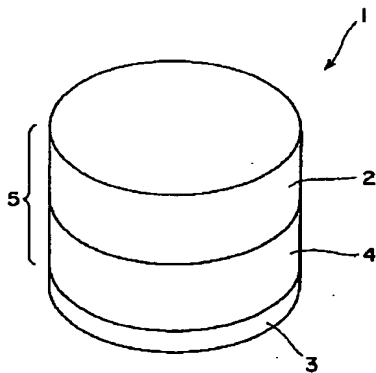
【図9】放電プラズマ焼結法により得られた各焼結体と比較例3で得られた焼結体との導電性の温度依存性を示す図である。

【図10】放電プラズマ焼結法により得られた各焼結体と比較例3で得られた焼結体との密度と導電性の関係を示す図である。

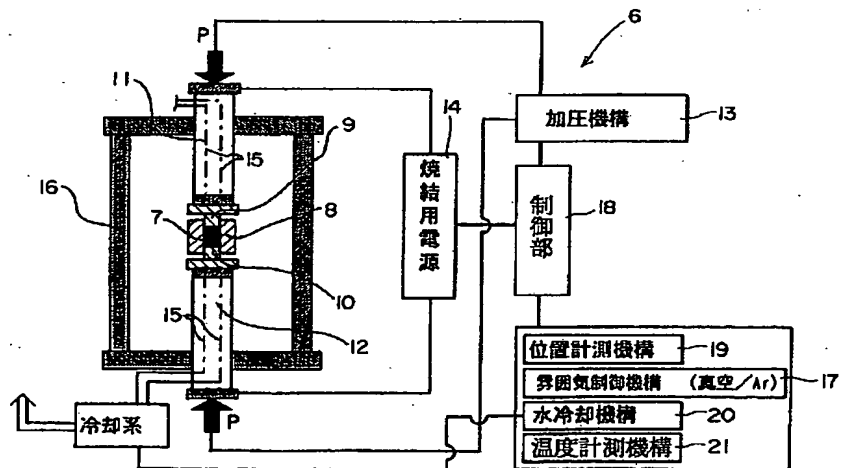
【図11】比較例2で得た $\text{LiCoO}_2$ の焼結前の粉体を示す電子顕微鏡写真である。

【図12】放電プラズマ焼結法(600℃、5分)により得た $\text{LiCoO}_2$ の焼結体を示す電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



【図13】放電プラズマ焼結法(800℃、5分)により得た $\text{LiCoO}_2$ の焼結体を示す電子顕微鏡写真である。

【図14】放電プラズマ焼結法(1000℃、5分)により得た $\text{LiCoO}_2$ の焼結体を示す電子顕微鏡写真である。

【図15】放電プラズマ焼結法により得られた各焼結体と比較例2で得られた焼結体とのXRDの結果を示す図である。

【図16】 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{LiCoO}_2$ との接合体の界面部分を示す電子顕微鏡写真である。

【図17】図16のA-B線におけるEDXによるTi、Co、P元素の分布測定結果を示す図である。

【図18】各 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{LiCoO}_2$ の混合粉を放電プラズマ焼結した焼結体のXRDの結果を示す図である。

【図19】 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{LiCoO}_2$ との接合体の界面部分を示す電子顕微鏡写真である。

【図20】図19のA-B線におけるEDXによるTi、Co、P元素の分布測定結果を示す図である。

【図21】実施例5で得られた全固体型二次電池の充放電結果を示す図である。

【図22】実施例6で得られた焼結体と比較例4で得られた焼結体との導電性の温度依存性を示す図である。

【符号の説明】

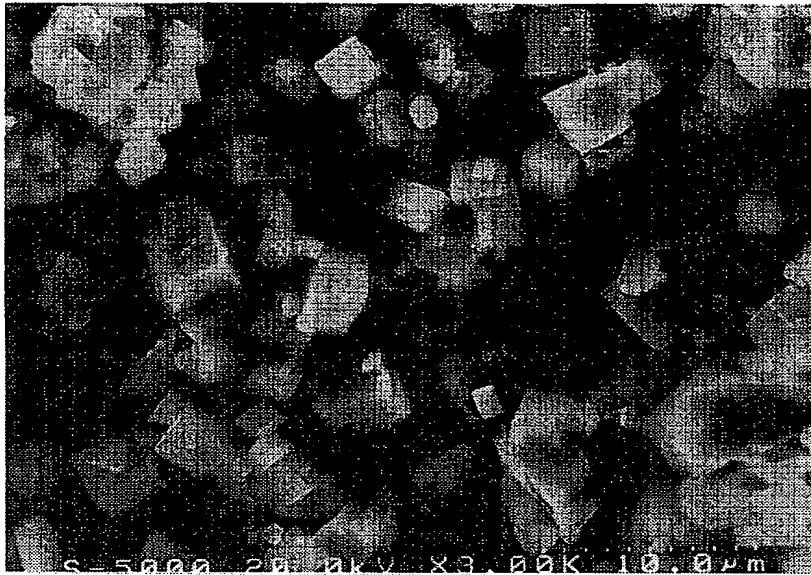
- 1 全固体型二次電池
- 2 正極
- 3 負極
- 4 無機固体電解質

BEST AVAILABLE COPY

【図3】

図面代用写真

比較例 1

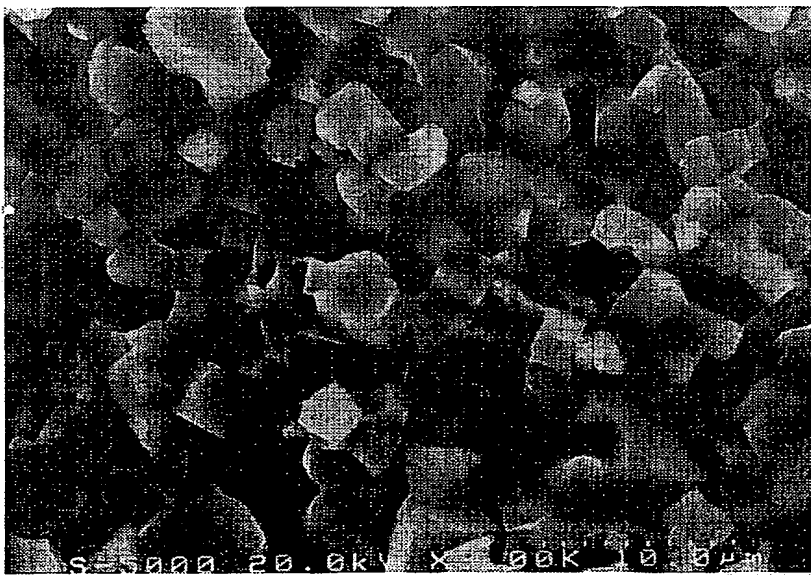


←→  
10 μm

【図4】

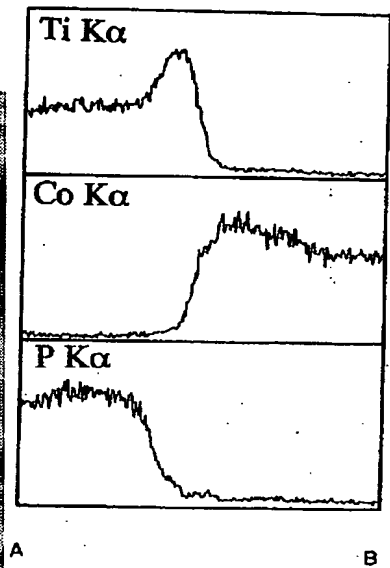
図面代用写真

実施例 1 (1100℃ 10min)

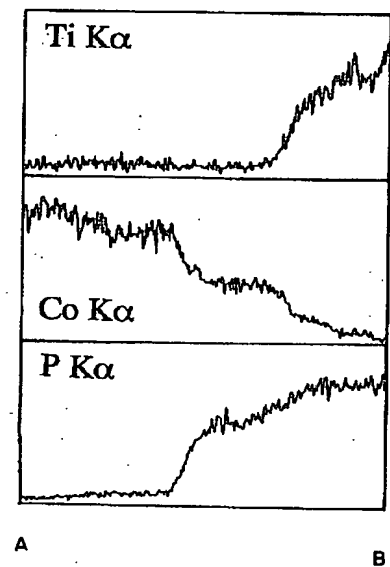


←→  
10 μm

【図17】



【図20】

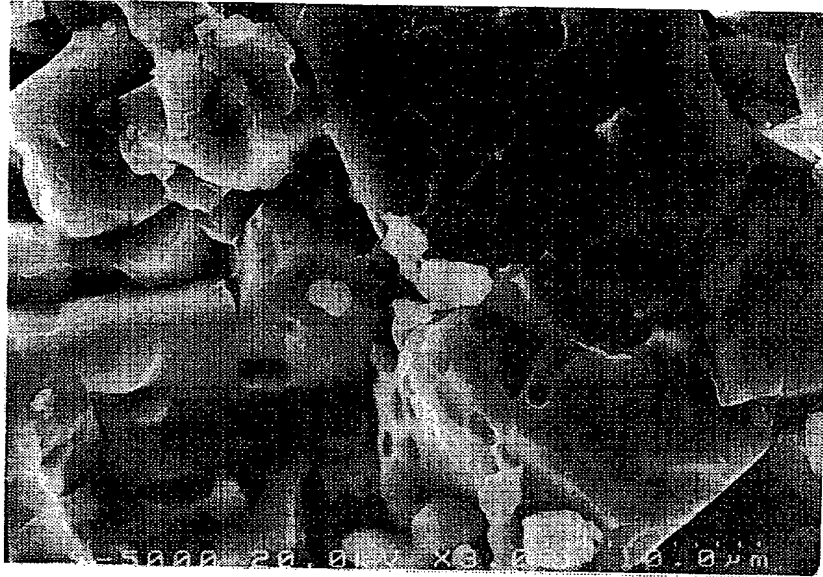


BEST AVAILABLE COPY

【図5】

図面代用写真

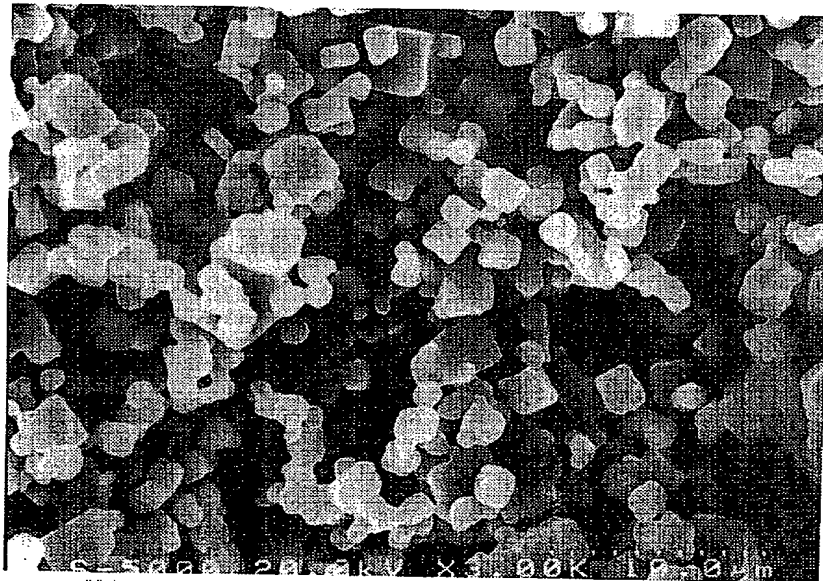
実施例1 (1200℃ 10min)

10  $\mu$ m

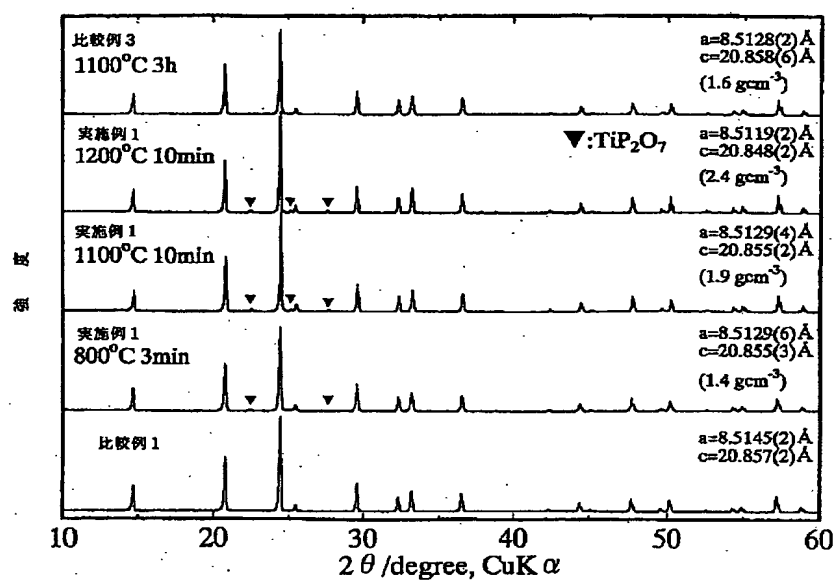
【図6】

比較例3

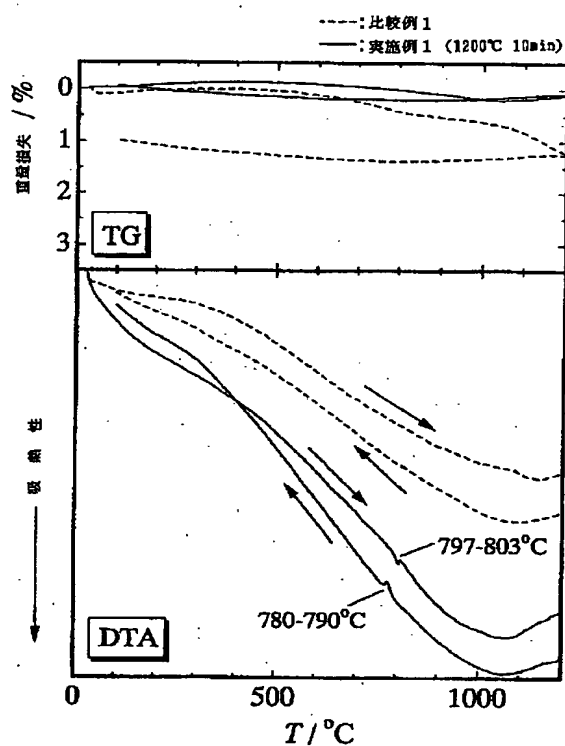
図面代用写真

10  $\mu$ m

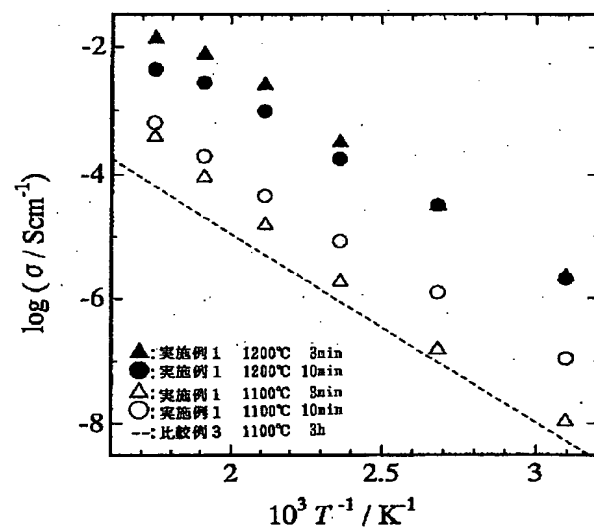
【図7】



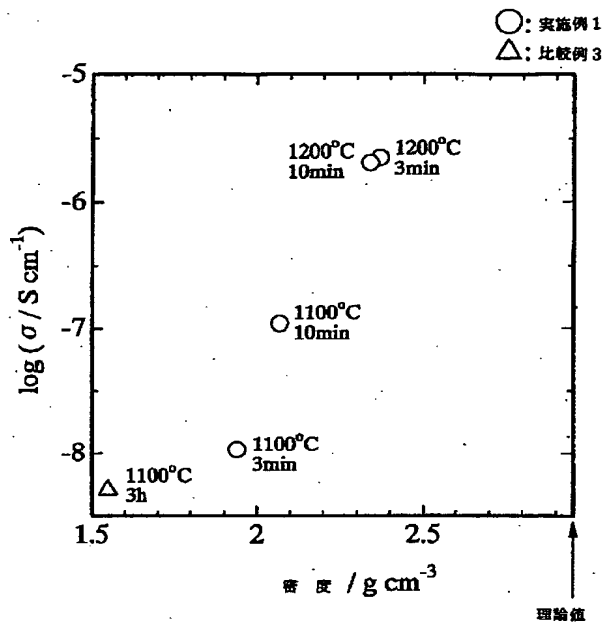
【図8】



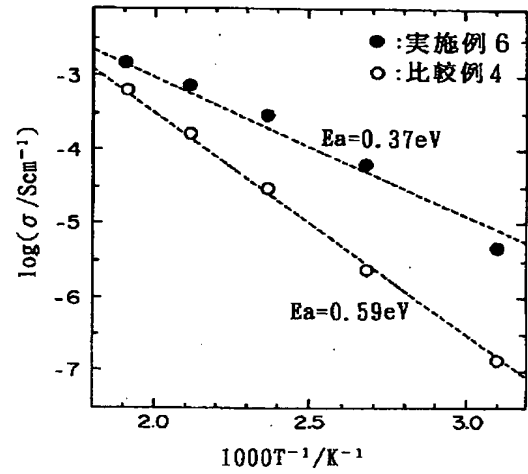
【図9】



【図10】



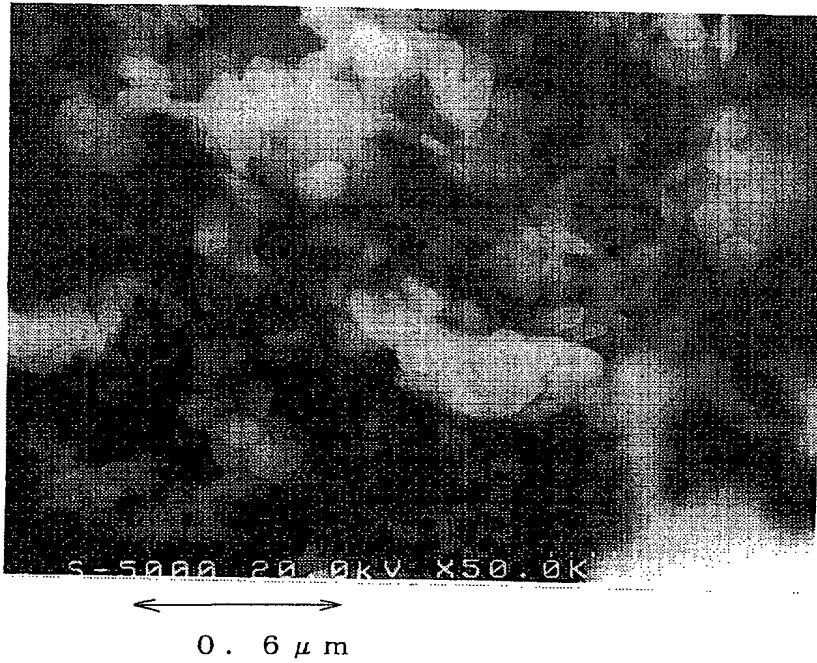
【図22】



【図11】

図面代用写真

比較例 2

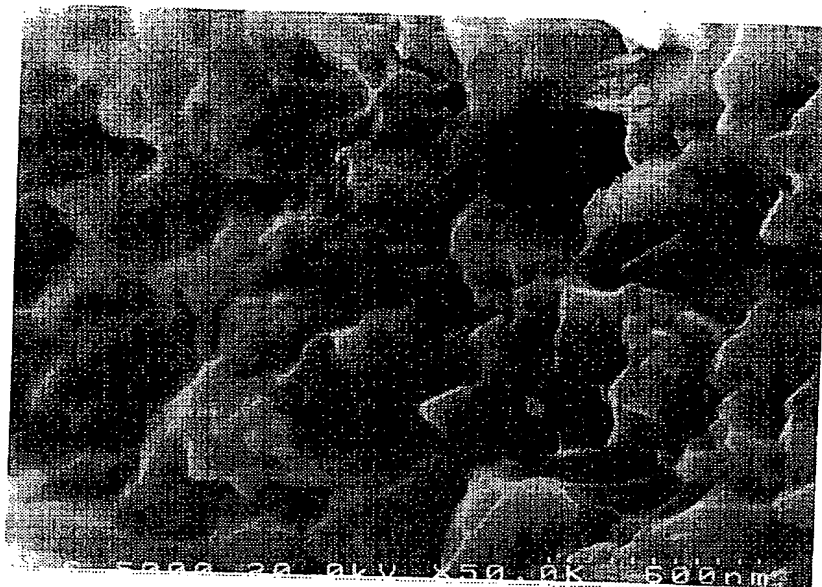


【図12】

図面代用写真

実施例2 (600℃ 5min)

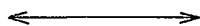
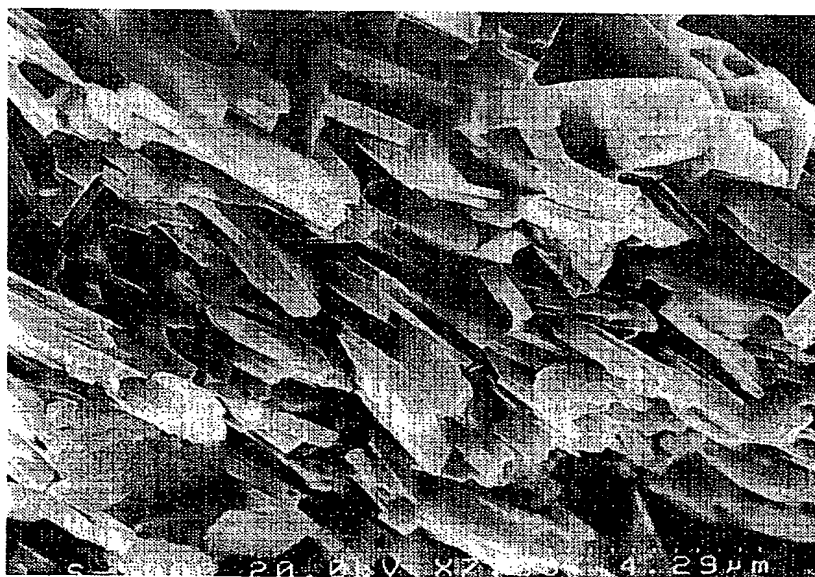
BEST AVAILABLE COPY

0.6  $\mu\text{m}$ 

【図13】

図面代用写真

実施例2 (800℃ 5min)

4  $\mu\text{m}$

【図14】

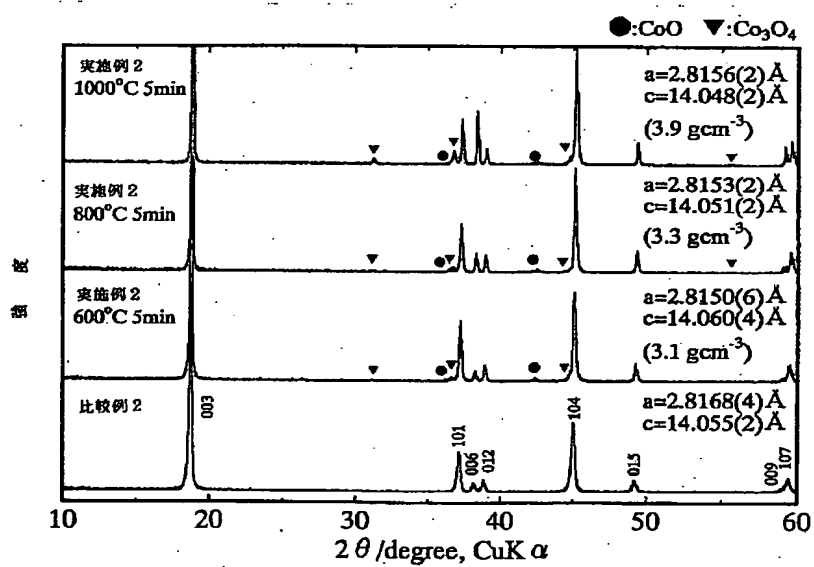
図面代用写真

実施例2 (1000℃ 5min)



4 μm

【図15】

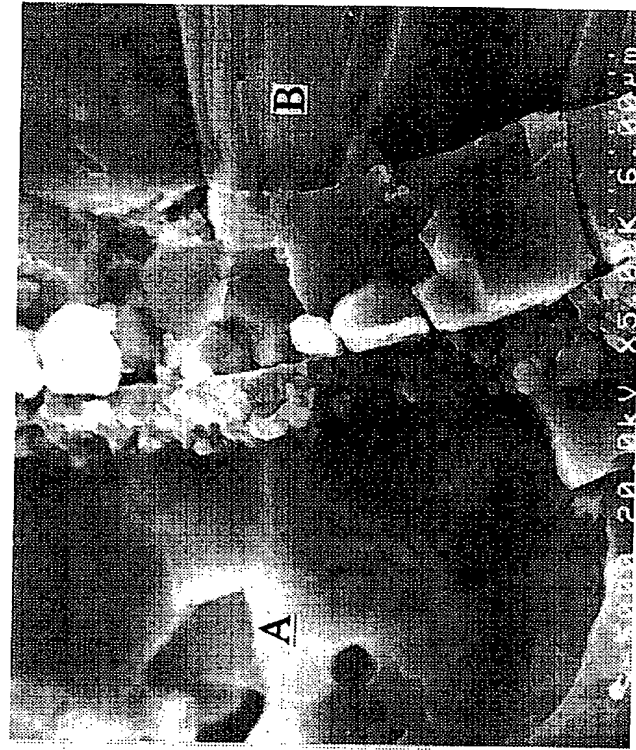




【図16】

図面代用写真

実施例3 (800℃ 3min)



$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

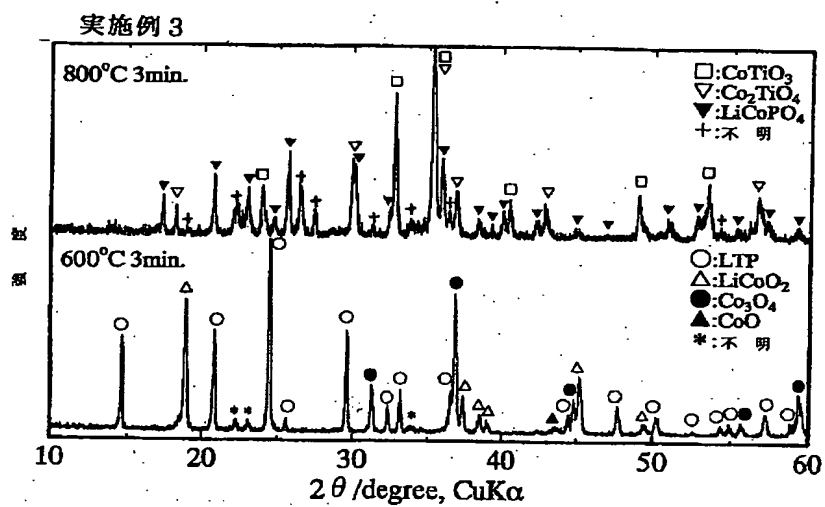
$\text{LiCoO}_2$

3 μm

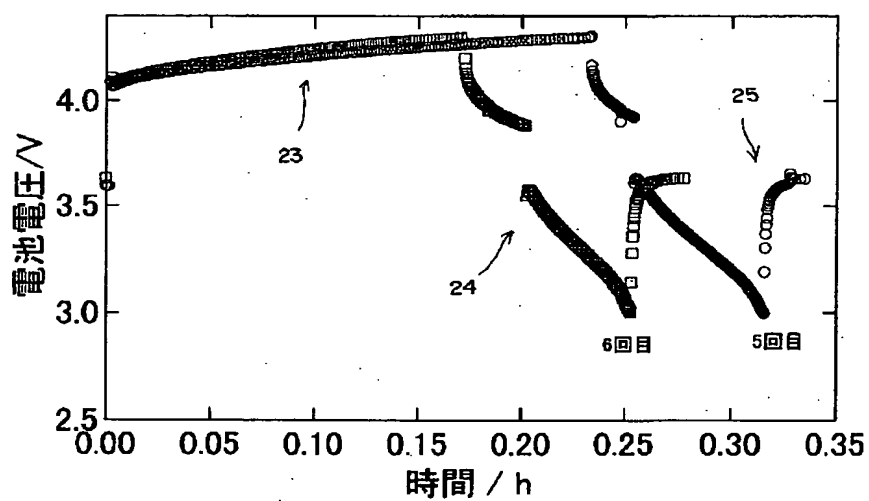
4  
22  
2

BEST AVAILABLE COPY

【図18】



【図21】



【図19】

BEST AVAILABLE COPY

図面代用写真

実施例4 (600°C 3min)

 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 3  $\mu\text{m}$  $\text{LiCoO}_2$ 

フロントページの続き

(72) 発明者 竹内 友成  
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技  
 術院大阪工業技術研究所内

(72) 発明者 田渕 光春  
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技  
 術院大阪工業技術研究所内

(72) 発明者 阿度 和明

大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 31 号 工業技  
術院大阪工業技術研究所内

(72) 発明者 藤山 博之

大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 31 号 工業技  
術院大阪工業技術研究所内

F ターム (参考) 5H029 AJ05 AJ06 AJ11 AJ14 AK03  
AL12 AM11 AM12 BJ03 CJ02  
CJ03 DJ09